

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**POLYMER COMPOSITION AND PRODUCTION AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT USING THE SAME**

Patent Number: JP9003454  
Publication date: 1997-01-07  
Inventor(s): KAWADA KEN  
Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP9003454  
Application Number: JP19950153050 19950620  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C09K19/38 ; G02F1/13 ; G02F1/1337  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PURPOSE:** To produce a polymer composition, containing a functional group, polymerizable and cross-linkable with light and heat in one of a homeotropic oriented liquid crystal polymer and a homogeneous oriented liquid crystal polymer and providing a highly durable liquid crystal display element by using an optical thin film excellent in heat and solvent resistances.

**CONSTITUTION:** This polymer composition contains a functional group, polymerizable and cross-linkable with light and heat in one of a homeotropic oriented liquid crystal polymer comprising a dicarboxylic acid unit of formula I [X is H, a halogen, a 1-4C alkyl, etc.; (k0) is 0-2], etc., and a diol unit, etc., of formula II, etc., such as a polyester and a homogeneous oriented liquid crystal polymer.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-3454

(43) 公開日 平成9年(1997)1月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 19/38		9279-4H	C 0 9 K 19/38	
G 0 2 F 1/13	5 0 0		G 0 2 F 1/13	5 0 0
1/1337			1/1337	

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平7-153050

(22) 出願日 平成7年(1995)6月20日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 河田 憲

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 高分子組成物およびそれを用いた製造方法、液晶表示素子

(57) 【要約】

【目的】 少なくともホメオトロピック配向性液晶性高分子とホモジニアス配向性液晶性高分子からなる高耐久性の液晶性高分子組成物及びそのような高耐久性の高分子組成物を用いた液晶表示素子を提供すること。

【構成】 ホメオトロピック配向性液晶性高分子とホモジニアス配向性液晶性高分子からなり、それらの何れかが重合または架橋しうる基を有する液晶性高分子組成物。またはホメオトロピック配向性液晶性高分子とホモジニアス配向性液晶性高分子と重合または架橋しうる物質からなる液晶性高分子組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくともホメオトロピック配向性液晶性高分子およびホモジニアス配向性液晶性高分子を有する液晶性高分子組成物であって、それらの一つが光または熱により重合あるいは架橋しうる官能基を有することを特徴とする液晶性高分子組成物。

【請求項 2】 ホメオトロピック配向性液晶性高分子とホモジニアス配向性液晶性高分子と共に少なくとも光または熱により重合あるいは架橋しうる物質を含むことを特徴とする液晶性高分子組成物。

【請求項 3】 請求項 1 または請求項 2 記載の液晶性高分子組成物からなる薄膜を形成した後、光または熱により重合あるいは架橋することにより薄膜を硬膜する薄膜の製造方法。

【請求項 4】 ポリエステル系液晶性高分子を含有する高分子組成物の薄膜を形成した後、光または熱により重合あるいは架橋することにより薄膜を硬膜する薄膜の製造方法。

【請求項 5】 液晶セルと偏光板からなる液晶表示素子において、請求項 3 または請求項 4 記載の製造方法によって得られた薄膜を光学異方素子として用いたことを特徴とする液晶表示素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は光学素子などに利用できる高分子組成物およびそれを用いた製造方法、液晶表示素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 液晶性高分子はその独自の配向構造に基づく様々な液晶相を示し、しかもこれらの液晶構造を固定化できるため、光記録、非線形光学材料、液晶配向膜、光ファイバー、液晶表示素子用光学素子などの各種の機能性材料分野で活発な研究が成されている。液晶性高分子は多様な配向性を示すため、これらの分子配向を固定して得られる材料は、屈折率、複屈折などの光学的性質などに於いても多様な性質を示し、光の位相、偏光状態などの制御が可能となるため、光学材料として広い範囲の応用が考えられる。

【0003】 液晶性高分子の配向としてはネマチック配向もしくはねじれネマチック配向をとるものが代表的であるが、これらを基板上で配向させた場合、ネマチック配向性の液晶では液晶性分子の配向方向（以下ダイレクターという）が基板に略平行であるホモジニアス配向あるいは略垂直であるホメオトロピック配向が得られ、さらに、カイラルネマチック配向性の液晶ではホモジニアス配向しつつらせん構造をもつ配向が得られる。

【0004】 また、特開平 6 - 3 4 7 7 4 2 号公報に開示されているように、ホメオトロピック配向性液晶性高分子とホモジニアス配向性液晶性高分子を混合することにより、液晶分子が基板平面から傾いたチルト配向が得

られる。このように、最近では、液晶性高分子単独では達成しえない機能を他の液晶性高分子あるいはその他の有機化合物や無機化合物との混合によって発現させようとする試みが盛んになされている。

【0005】 また、同時にこれら有用な高分子組成物が屋外や厳しい環境条件で用いられるようになってきており、従来以上の耐久性が要求されつつある。その様な環境下では、上記のような液晶性高分子が混合物となった液晶性高分子組成物の場合、混合物の析出・分離や液晶性高分子同士の相分離などによりガラス転移温度以下での安定な配向固定が必ずしも保てないという問題が生じている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、少なくともホメオトロピック配向性液晶性高分子とホモジニアス配向性液晶性高分子からなる光学的に高機能性でかつ高耐久性の液晶性高分子組成物及びそのような高耐久性の高分子組成物を用いた液晶表示素子を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は鋭意研究を重ねた結果、〔1〕 少なくともホメオトロピック配向性液晶性高分子またはホモジニアス配向性液晶性高分子を有する液晶性高分子組成物であって、それらの一つが光または熱により重合あるいは架橋しうる官能基を有することを特徴とする液晶性高分子組成物により、〔2〕 ホメオトロピック配向性液晶性高分子とホモジニアス配向性液晶性高分子と共に少なくとも一種類の光または熱により重合あるいは架橋しうる物質を含むことを特徴とする液晶性高分子組成物により、〔3〕 前記〔1〕または〔2〕記載の液晶性高分子組成物の薄膜を形成した後、光または熱により重合あるいは架橋することにより薄膜を硬膜する薄膜の製造方法を提供することにより、

〔4〕 ポリエステル系液晶性高分子組成物を含有する高分子組成物からなる薄膜を形成した後、光または熱により重合あるいは架橋することにより薄膜を硬膜する薄膜の製造方法を提供することにより、〔5〕 液晶セルと偏光板からなる液晶表示素子において、上記〔3〕または〔4〕記載の製造方法によって得られた薄膜を光学異方素子として用いたことを特徴とする液晶表示素子により、本発明が達成されることを見出した。

【0008】 以下に本発明を詳しく説明する。本発明の液晶性高分子組成物は、少なくともホメオトロピック配向性の液晶性高分子とホモジニアス配向性の液晶性高分子あるいはそれ以外の化合物の少なくともひとつが光または熱によって重合あるいは架橋しうる官能基を必須成分として含むことに大きな特徴がある。

【0009】 まず、本発明の高分子組成物の重要な構成要素であるホメオトロピック配向性液晶性高分子（ポリマー）とホモジニアス配向性液晶性高分子（ポリマー）

の特徴について説明する。ホメオトロピック配向とはダイレクターが基板平面に略垂直な配向状態を指し、ホモジニアス配向とはダイレクター基板平面に略平行な配向状態を指す。

【0010】ポリマーの配向性は基板上に液晶性高分子層を形成したとき、液晶状態で液晶性高分子がホメオトロピック配向をとるか、ホモジニアス配向をとるかで判定できる。この判定に用いることのできる基板としては特に限定はないが、例としてはガラス基板（ソーダガラス、カリガラス、ホウケイ酸ガラスあるいはクラウンガラス、フリントガラスといった光学ガラスなど）、液晶性高分子の液晶温度において耐熱性のあるプラスチックフィルムまたはシート、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリケトンサルファイド、ポリエーテルスルホン等を挙げることができる。

【0011】これらの基板は、酸、アルコール類、洗剤等で表面を清浄にした後用いるが、シリコン処理等の表面処理は行わずに用いる。これら適当な基板上にポリマーの膜を形成し、液晶温度で熱処理した時、これら例示した基板の内の少なくともどれか一種の基板上でホメオトロピック配向するものをホメオトロピック配向性高分子とここでは定義する。一方、いずれの基板に対してもホモジニアス配向をとるもの、すなわちホメオトロピック配向性をもたないと判定されたポリマーをホモジニアス配向性ポリマーと定義する。但し、ポリマーによっては液晶層—等方相転移点近傍の温度で特異的にホメオトロピック配向するものがあるので、通常熱処理操作は、液晶層—等方相転移温度より15℃以下、好ましくは20℃以下の温度で行う。

【0012】次に、ポリマーの構造について説明する。まず、ホメオトロピック配向性高分子とホモジニアス配向性高分子に共通な特徴について述べる。用いられる液晶性ポリマーの種類は特に限定されず、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステルイミドなどの主鎖型液晶ポリマー、あるいはポリアクリレート、ポリメタアクリレート、ポリマロネート、ポリシロキサンなどの側鎖型液晶ポリマーなどを例示することができる。

【0013】なかでも合成の容易さ、配向性、ガラス転移点などの面からポリエステルが好ましい。かかるポリエステルの構成単位としては、特に限定されないが、好適な例としては、(a) ジカルボン酸類より誘導される単位（以下、ジカルボン酸単位とよぶ）、(b) ジオール類より誘導される単位（以下、ジオール単位とよぶ）、(c) 一つの単位中にカルボキシル基と水酸基を同時に持つオキシカルボン酸類より誘導される単位（以下オキシカルボン酸単位とよぶ）等が挙げられる。構成

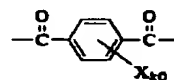
単位として不斉炭素をもつ化合物（光学活性なもの、もしくはラセミ体）から誘導される単位も用いることができ、光学活性な単位を含むポリマーのほとんどは液晶相としてカイラルネマチック相（ねじれネマチック相、コレステリック相）を示すことになる。一方、光学活性単位を含まないものは液晶相としてネマチック相を示す。ポリエステル構造としては、(a) + (b) 型、

(a) + (b) + (c) 型、(c) 単独型がある。

【0014】(a) のジカルボン酸単位としては、例えば

【0015】

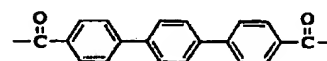
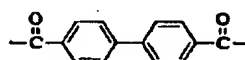
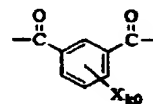
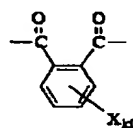
【化1】



【0016】(Xは水素、塩素、臭素等のハロゲン、炭素数1～4のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、t-ブチル基等が挙げられる）もしくはアルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる）またはフェニル基を示す。k 0は0、1または2である、以下同様）、

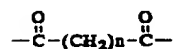
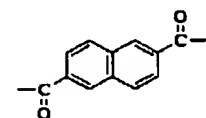
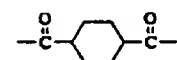
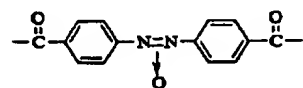
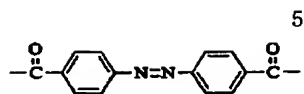
【0017】

【化2】

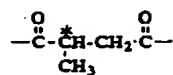


【0018】

【化3】

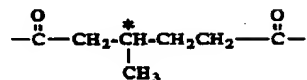


(nは2から12の整数)

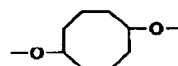
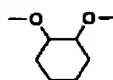


【0019】

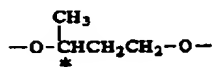
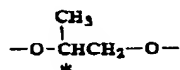
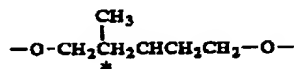
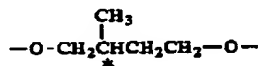
【化4】



【0020】等が挙げられる。(＊印は光学活性炭素を



(nは2から12の整数)



【0024】等が挙げられる。

【0025】(c) のオキシカルボン酸単位としては、  
例えば

【0026】

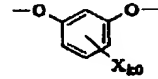
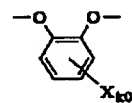
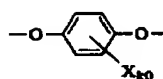
【化7】

示す、以下同様)

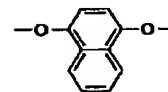
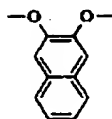
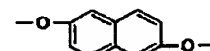
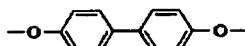
【0021】(b) のジオール単位としては、例えば

【0022】

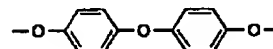
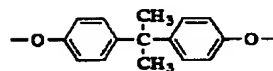
【化5】



10



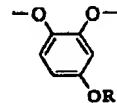
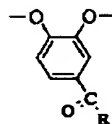
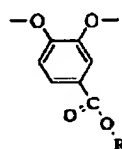
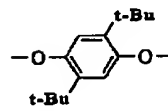
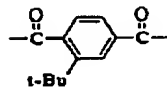
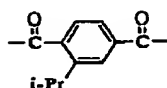
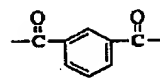
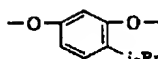
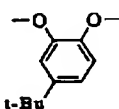
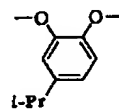
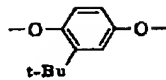
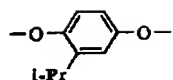
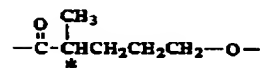
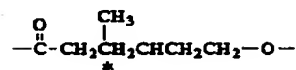
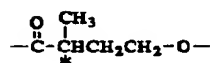
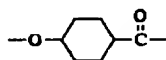
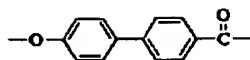
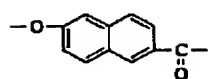
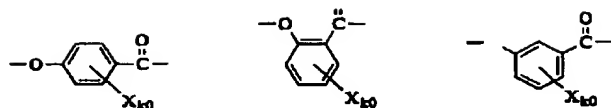
20



【0023】

【化6】

7



【0032】(Rは炭素数3～12のアルキル基)などが挙げられる。また、フッ素またはフッ素置換基を有する芳香族単位としては

【0033】

【化9】

8

【0027】等が挙げられる。

【0028】次にホメオトロピック配向性のポリマーとホモニアス配向性のポリマーの代表的なものを例示する。

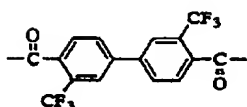
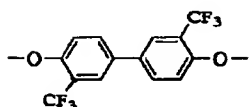
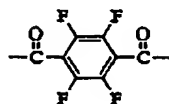
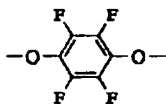
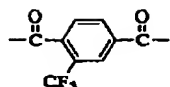
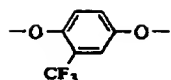
【0029】ホメオトロピック配向性のポリマーとそれ以外のホモニアス配向性のポリマーはさきに述べた判定法により区別されるが、ホメオトロピック配向性を持つポリマーとしては、代表的には前記ポリエステル系ポリマーにおいて、前記構成単位もしくは追加の構成単位として、置換基もしくは置換基の一部として炭素数3以上、好ましくは3～12のアルキル基を有する芳香族単位を含むポリエステルや、かかる構成単位としてフッ素または含フッ素置換基を置換基もしくは置換基の一部として有する芳香族単位を含むポリエステルが挙げられる。

【0030】かかる構成単位のうち、置換基もしくは置換基の一部として炭素数3以上のアルキル基をもつ芳香族単位としては、例えば、

【0031】

20 【化8】

9



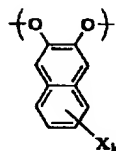
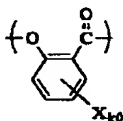
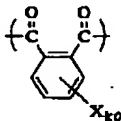
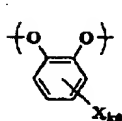
【0034】等が挙げられる。

【0035】また、本発明の液晶性高分子組成物の配向構造を固定化するためには、液晶相より低温部で結晶化をおこさずガラス状態をとるものを用いるのが好ましい。組成物の液晶構造を固定化する場合、一旦液晶温度においてポリマー分子を配向させ、次いで固定化のための重合を行うが、重合に関与しない部分で結晶性を有する組成物の場合、一度得られた配向状態が破壊してしまう恐れがある。例えば前記例示したポリエステル系ポリマーの場合、結晶化を抑える構成単位としては、オルソ置換芳香族単位が好ましく用いられ、かかる単位を含有するポリエステル系ポリマーが好適に挙げられる。

【0036】ここでいうオルソ置換芳香族単位とは、主鎖をなす結合を互いにオルソ位とする構造単位を意味する。組成物が液晶相より低温部で結晶化をおこさずガラス状態をとるためには、組成物を形成するホメオトロピック配向性のポリマーもしくはホモジニアス配向性のポリマーの少なくとも一方がこれらの構造単位を含有することが好ましい。これらのオルソ置換芳香族単位としては、具体的に次に示すようなカテコール単位、サリチル酸単位、フタル酸単位及びこれらの基のベンゼン環に置換基を有するものなどが挙げられ。例えば、

【0037】

【化10】

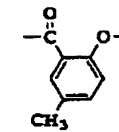
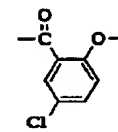
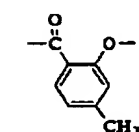
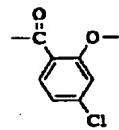
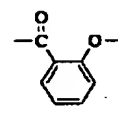
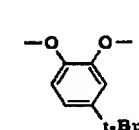
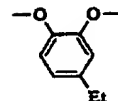
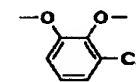
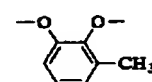
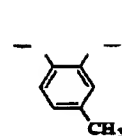
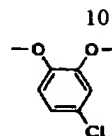
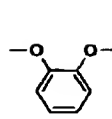


【0038】等がある。これらの中でも特に好ましい例としては次のようなものを例示することができる。

【0039】

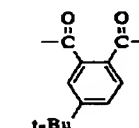
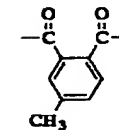
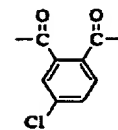
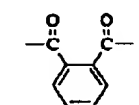
【化11】

10



【0040】

【化12】



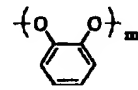
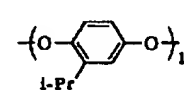
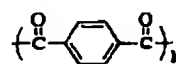
30

【0041】本発明の液晶組成物を構成するホメオトロピック配向性ポリマーとホモジニアス配向性ポリマーについて、好適なポリエステルとしては次のようなポリマーを具体的に例示することができる。

【0042】まず、ホメオトロピック配向性のポリマーとしては、

【0043】

【化13】

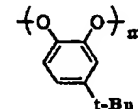
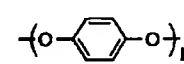
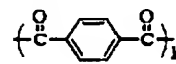


40

【0044】の構造単位から構成されるポリマー（式中、k、l、mは単に組成割合（モル）を示すものであり、k=1+m、l/m=100/0~20/80、好ましくは95/5~30/70である）

【0045】

【化14】



50

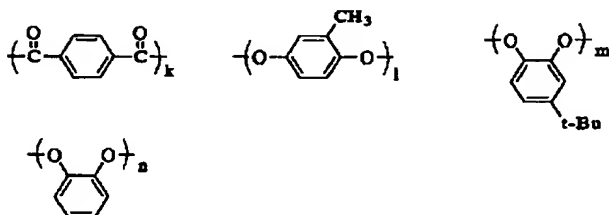
【0046】の構造単位から構成されるポリマー（式



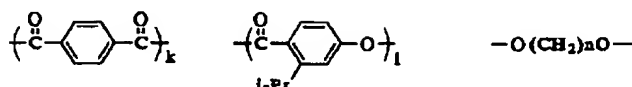
中、k、l、mは単に組成割合（モル）を示すものであり、 $k=1+m$ 、 $l/m=98/2\sim20/80$ 、好ましくは $95/5\sim30/70$ である）

【0047】

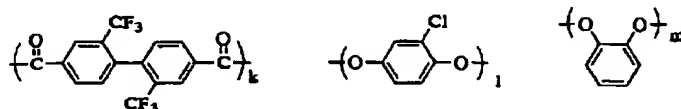
【化15】



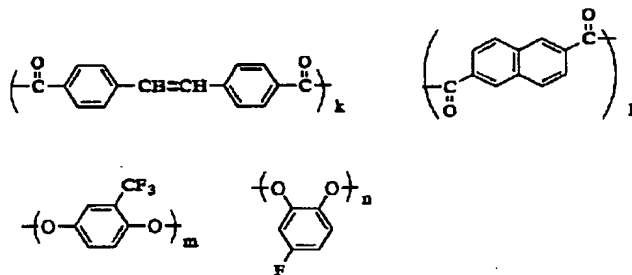
【0048】の構造単位から構成されるポリマー（式中、k、l、m、nは単に組成割合（モル）を示すものであり、 $k=1+m+n$ 、 $l/m=98/2\sim20/80$ 、好ましくは $95/5\sim30/70$ 、 $l/n=98/2\sim20/80$ 、好ましくは $95/5\sim30/70$ である）



【0052】の構造単位から構成されるポリマー（式中、k、l、m、nは単に組成割合（モル）を示すものであり、 $k=1+m+n$ 、 $k/l=98/2\sim20/80$ 、好ましくは $95/5\sim30/70$ 、 $l/m=98/$



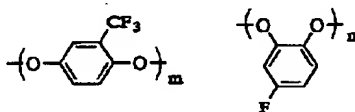
【0054】の構造単位から構成されるポリマー（式中、k、l、mは単に組成割合（モル）を示すものであり、 $k=1+m$ 、 $l/m=98/2\sim20/80$ 、好ま



【0056】の構造単位から構成されるポリマー（式中、k、l、m、nは単に組成割合（モル）を示すものであり、 $k+l=m+n$ 、 $k/l=100/0\sim0/100$ 、好ましくは $95/5\sim5/95$ 、 $m/n=98/2\sim20/80$ 、好ましくは $95/5\sim30/70$ である）

【0057】

【化20】

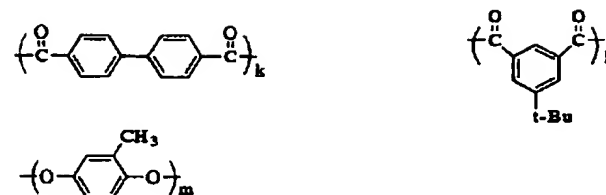


40

る)

【0049】

【化16】



10

【0050】の構造単位から構成されるポリマー（式中、k、l、mは単に組成割合（モル）を示すものであり、 $k=1+m$ 、 $k/l=98/2\sim20/80$ 、好ましくは $95/5\sim30/70$ である）

【0051】

【化17】

20

2 $\sim20/80$ 、好ましくは $95/5\sim30/70$ であり、nは2 $\sim12$ の整数である）

【0053】

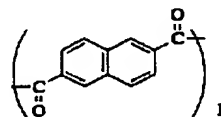
【化18】

30

しくは $95/5\sim30/70$ である）

【0055】

【化19】



【0058】の構造単位から構成されるポリマー（式中、k、l、mは単に組成割合（モル）を示すものであり、 $k=1+m$ 、 $l/m=100/0\sim0/100$ 、好ましくは $98/2\sim2/98$ であり、nは2 $\sim12$ の整数である）

【0059】などが挙げられる。もちろん、これらの式において、各構造単位k、l、m等の組成割合は、単に

50

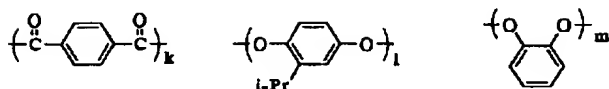
13

モル比を示すものであり、ブロック状単位を示すものではない。

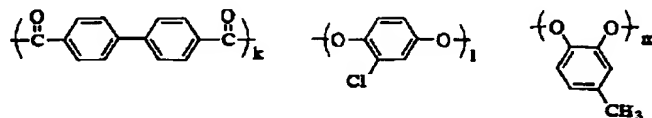
【0060】また、ホモジニアス配向性のポリマーとしては、例えば、

【0061】

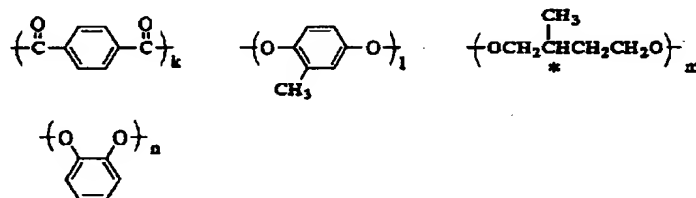
【化21】



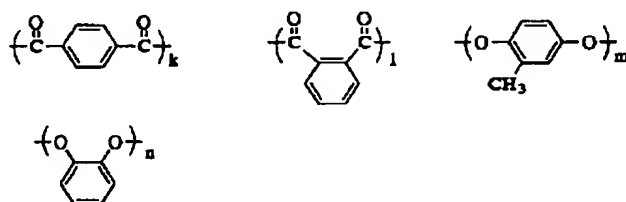
【0062】の構造単位から構成されるポリマー（式中、 $k$ 、 $l$ 、 $m$ は単に組成割合（モル）を示すものであり、 $k=1+m$ 、 $l/m=80/20 \sim 20/80$ 、好



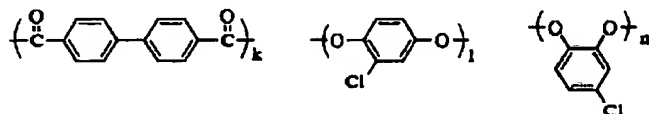
【0066】の構造単位から構成されるポリマー（式中、 $k$ 、 $l$ 、 $m$ は単に組成割合（モル）を示すものであり、 $k=1+m$ 、 $l/m=80/20 \sim 20/80$ 、好



【0068】の構造単位から構成されるポリマー（式中、 $k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ は単に組成割合（モル）を示すものであり、 $k=1+m+n$ 、 $l/m=80/20 \sim 20/80$ 、好ましくは $75/25 \sim 25/75$ 、 $l/n=8$



【0070】の構造単位から構成されるポリマー（式中、 $k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ は単に組成割合（モル）を示すものであり、 $k+l=m+n$ 、 $k/l=80/20 \sim 20/80$ 、好ましくは $75/25 \sim 25/75$ 、 $m/n=8$



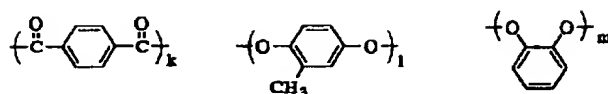
【0072】の構造単位から構成されるポリマー（式中、 $k$ 、 $l$ 、 $m$ は単に組成割合（モル）を示すものであり、 $k=1+m$ 、 $l/m=80/20 \sim 20/80$ 、好

14

ましくは $75/25 \sim 25/75$ である）

【0063】

【化22】

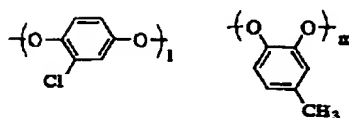


【0064】の構造単位から構成されるポリマー（式中、 $k$ 、 $l$ 、 $m$ は単に組成割合（モル）を示すものであり、 $k=1+m$ 、 $l/m=80/20 \sim 20/80$ 、好

ましくは $75/25 \sim 25/75$ である）

【0065】

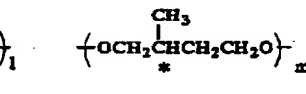
【化23】



ましくは $75/25 \sim 25/75$ である）

【0067】

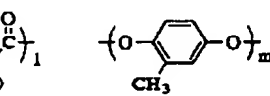
【化24】



$0/20 \sim 20/80$ 、好ましくは $75/25 \sim 25/75$ である）

【0069】

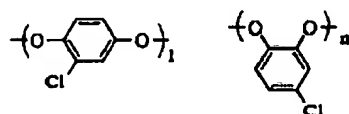
【化25】



$0/20 \sim 20/80$ 、好ましくは $75/25 \sim 25/75$ である）

【0071】

【化26】

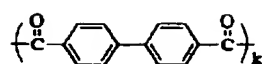


ましくは $75/25 \sim 25/75$ である）

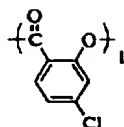
【0073】

【化27】

15



(9)



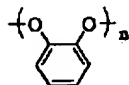
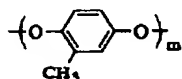
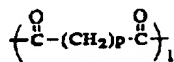
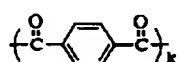
16



【0074】の構造単位から構成されるポリマー（式中、 $k$ 、 $l$ 、 $m$ は単に組成割合（モル）を示すものであり、 $k/l = 80/20 \sim 20/80$ 、好ましくは  $75/25 \sim 25/75$  であり、 $l/m = 80/20 \sim 20/80$ 、好ましくは  $75/25 \sim 25/75$  である）

【0075】

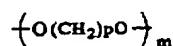
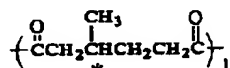
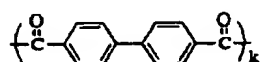
【化28】



【0076】の構造単位から構成されるポリマー（式中、 $k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ は単に組成割合（モル）を示すものであり、 $k+l = m+n$ 、 $k/l = 80/20 \sim 20/80$ 、好ましくは  $75/25 \sim 25/75$ 、 $m/n = 80/20 \sim 20/80$ 、好ましくは  $75/25 \sim 25/75$  であり、 $p$ は  $2 \sim 12$  である）

【0077】

【化29】



【0078】の構造単位から構成されるポリマー（式中、 $k$ 、 $l$ 、 $m$ は単に組成割合（モル）を示すものであり、 $k+l = m$ 、 $k/l = 80/20 \sim 20/80$ 、好ましくは  $75/25 \sim 25/75$  であり、 $p$ は  $2 \sim 12$  である）

【0079】等が挙げられる。

【0080】これらのポリマーの分子量は、各種溶媒中、例えばフェノール/テトラクロロエタン（60/40（重量比））混合溶媒中、 $30^\circ\text{C}$ で測定した対数粘度が通常0.05から3.0が好ましく、さらに好ましくは0.07から2.0の範囲にある。対数粘度が0.05より小さい場合、得られた高分子液晶の強度が弱くなり好ましくない。また3.0より大きい場合、液晶形成時の粘性が高すぎて、配向性の低下や配向に要する時間の増加など問題点が生じる。

【0081】これらポリマーの合成法は特に制限されるものではなく、当該分野で公知の重合法、例えば熔融重合法あるいは対応するジカルボン酸の酸クロライドを用いる酸クロライド法で合成される。熔融重合法で合成さ

れる場合、例えば、対応するジカルボン酸と対応するジオールのアセチル化物を、高温、高真空中で重合させることによって製造でき、分子量は重合時間のコントロールあるいは仕込組成のコントロールによって容易に行える。

【0082】重合反応を促進させるためには、従来から公知の酢酸ナトリウムなどの金属塩を使用することもできる。また熔融重合法を用いる場合は、所定量のジカルボン酸ジクロライドとジオールとを溶媒に溶解し、ピリジンなどの酸受容体の存在下に加熱することにより、容易に目的のポリエステルを得ることができる。

【0083】ホメオトロピック配向性の液晶性高分子またはホモジニアス配向性の液晶性高分子鎖中に含まれる、光または熱によって重合あるいは架橋する官能基及びその重合・架橋の方法については、日本化学会編、実験化学講座第28巻、高分子合成、学会出版センター発行（1994年）の全章にわたって記載されている手法を用いることが可能であるが、特に、第9章の橋かけポリマー（425頁から452頁）の手法を好ましく用いることができる。

【0084】しかし、分子間相互作用及び立体的な効果の観点から、液晶性高分子の形成を阻害しない官能基が必要であり、直線性が高く、高分子主鎖に組み込みやすいような下記に例示するような構成単位が好ましく用いられる。

【0085】

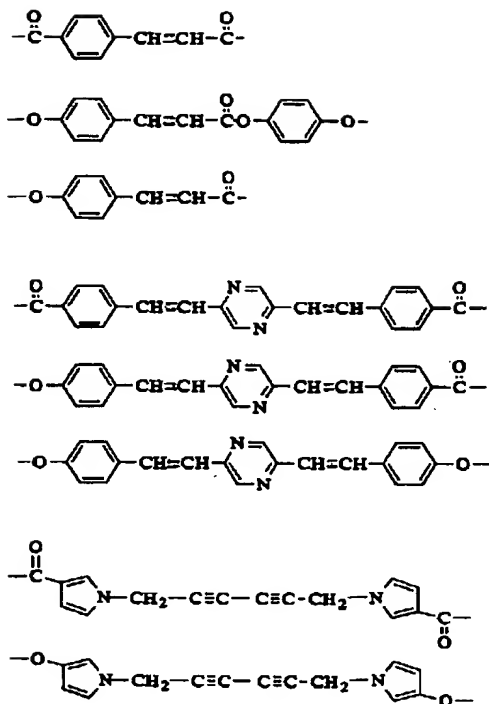
【化30】

30

40

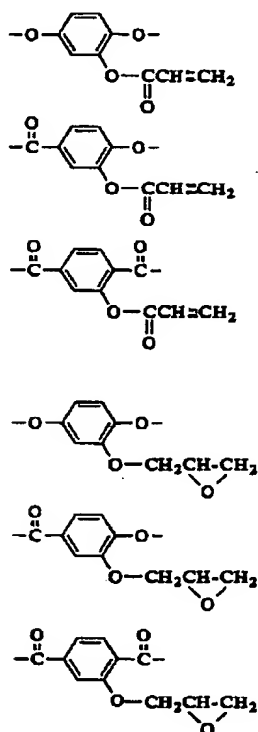
50

17



【0086】

【化31】



10

20

30

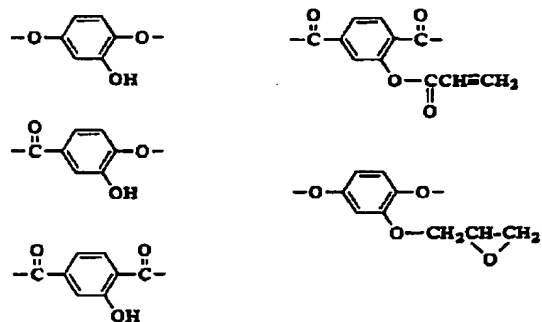
40

18

【0087】さらに、ホメオトロピック配向性の液晶性高分子またはホモジニアス配向性の液晶性高分子鎖中の官能基と第三物質として添加した架橋剤によって、重合・架橋させる方法も好ましく用いられる。その場合の高分子鎖中の好ましい構成単位の例としては、

【0088】

【化32】



【0089】が挙げられ、共存させる架橋剤の例としては、

【0090】

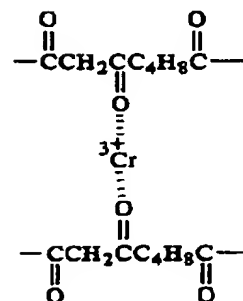
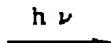
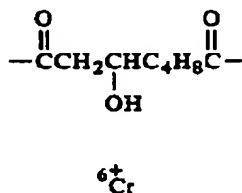
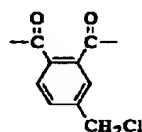
【化33】



【0091】などが挙げられるが、より好ましくは、熱的に安定で光重合しやすいアクリレートやオキシランといった官能基が用いられる。その他、芳香環に置換したクロロメチル基は、電子線やX線によってラジカル分解し、架橋反応がおこるため、下記構成単位も好ましく用いられる。

【0092】

【化34】



【0095】以上述べた方法の他に、重合性の第三物質を添加し、液晶性高分子の配向後、熱あるいは光によって重合させ、硬膜させることも可能である。この方法では、モノマーの重合、ポリマーと架橋剤による架橋重合があるが、これらは、液晶の配向性にほとんど影響しないため、手法の選択にほとんど制限がない。ホメオトロピック配向性液晶性高分子およびホモジニアス配向性液晶性高分子の混合比は、ポリマーにより、また、目的に応じて異なり一概にいけないが、通常は重量比で99:1~0.5:99.5、より好ましくは95:5~2:98である。第三物質を含め、重合可能な官能基は一般に多いほど好ましい。また、単独物質のみが重合可能な官能基を多く有するより、全ての構成物質が重合可能な官能基を有することがよい。その場合、重合可能な官能基はポリマーの場合、2%以上、50%未満が好ましく、モノマーの場合、100%重合可能な官能基を有することが好ましい。

【0096】本発明の方法を適用することにより、従来は液晶形成温度の低いすなわち製造適性の点では好ましいにもかかわらず耐久性の点で顧みられなかった種々の液晶性ポリマーを利用することができ、より特性制御の幅を広げることが可能にすることにより、より好適な光



【0093】また、六価クロムを二級アルコールを構成単位として含む液晶性高分子に共存させると、下記のようなスキームで酸化還元反応と同時に架橋反応が進行する。

【0094】

【化35】

学特性と耐久性を両立しうるようになった。本発明で用いられる高分子組成物の重合は、一般に、液晶が好ましい光学異方性を示す、すなわち配向膜上で状態になってから行われる。配向後、さらに数十度昇温し、熱重合によって固定することができる。しかし、紫外線によるラジカル重合やカチオン重合は一般に極めて重合速度が大きく、製造工程では生産性の点で好ましい。また、重合用の光線としては、電子線、紫外線、可視光線、赤外線（熱線）を必要に応じて用いる事ができるが、一般的には、紫外線が用いられる。その光源としては、低圧水銀ランプ（殺菌ランプ、蛍光ケミカルランプ、ブラックライト）、高圧放電ランプ（高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ）、ショートアーク放電ランプ（超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、水銀キセノンランプ）が挙げられる。

【0097】本発明の薄膜を基板上に作る場合は、基板の素材は光透過率が良好であることに加えて、光学的等方性に近いことが望ましい。従って、ガラスやゼオネックス（日本ゼオン）、ARTON（日本合成ゴム）、フジタック（富士フイルム）などの商品名で売られている固有複屈折値が小さい素材から形成された基板が好ましい。しかし、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポ

リスルホン、ポリエーテルスルホン等の固有複屈折値が大きな素材であっても、製膜時に分子配向を制御することによって光学的に等方的な基板を形成することも可能であり、それらも好適に利用される。また、予め基板上に設けられた保護膜が、配向膜として液晶層形成時の分子配向にしばしば大きな影響を与えることは、棒状液晶の場合にはよく知られた事実であり、無機または有機の配向膜としてほとんど必ず用いられている。これは、本発明でも好ましく用いられる技術の一つであり、金属斜方蒸着膜としてはSiO斜方蒸着膜が、また有機配向膜としてはラビングされたポリイミド膜が代表的なものであるが、その他ラビングした変性ポリアルやラビングしたシリル化剤で処理したガラス基板またはラビングしたゼラチン膜などが用いられる。しかし、ラビングする代わりにポリビニルアルコールの薄膜を4~5倍に延伸したり、特別に上記の保護膜を設けずに直接ガラス基板をラビングするなどの方法も用いることができる。

【0098】このようにして得られる液晶性高分子組成物は基板上に配向させた場合、従来のホメオトロピック配向でもホモジニアス配向でもなく、その中間的なチルトした配向を実現できる。すなわち、組成物を構成するポリマー分子の長軸が、基板面にも、かつ基板法線方向とも異なるように配向させることができる。さらに、ポリマー中に光学活性単位を導入するか、もしくは組成物中に光学活性物質を共存させることにより、チルト配向しつつねじれ構造(らせん構造)を有する構造を実現できる。これら特異な配向構造のさらなる重合による固定化物によって従来得られていなかった構造ゆえに新規な光学特性を有し、実用的な製造適性と高耐久性をも兼ね備えており、種々の光学用途に利用でき、極めて工業的価値が大きい。

【0099】本発明によって得られる薄膜を光学異方素子として用いると、液晶表示素子の視野角を大幅に向上することができるがこれについては以下のように推定している。TN-LCDの多くは、ノーマリーホワイトモードが採用されている。このモードでは、視野角を大きくすることに伴って、黒表示部からの光の透過率が著しく増大し、結果としてコントラストの急激な低下を招いていることになる。黒表示は電圧印加時の状態であるが、この時には、TN型液晶セルは、光学軸が、セルの表面に対する法線方向から若干傾いた正の一軸性光学異方体とみなすことができる。また、中間階調の場合には、その光学軸は更にLCセルの法線方向から傾いていくものと思われる。液晶セルの光学軸が液晶セルの表面に対する法線方向から傾いている場合、光学軸が法線方向にある光学異方体では、その補償が不十分であることが予想される。このような理由から本発明における、光学軸が法線方向から傾いた負の一軸性光学異方体によって大幅な視野角特性が改善されたものと推定する。

【0100】

【実施例】以下に実施例を述べるが、本発明はこれらに制限されるものではない。

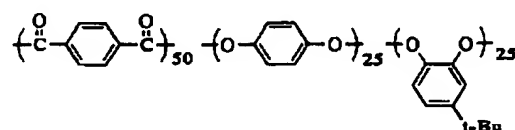
#### 実施例 1

テレフタル酸100mmol、ハイドロキノンジアセテート50mmol、tert-ブチルカテコールジアセテート50mmol及び酢酸ナトリウム100mgを用いて窒素雰囲気下で、300℃で一時間重合を行った。次に得られたポリマーをテトラクロロエタンに溶解したのち、メタノールで再沈澱を行って精製ポリマー25.0g(P-1)を得た。液晶相としてネマチック相をもち、ガラス転移点は130℃であった。

【0101】

【化36】

ポリマーP-1



【0102】このポリエステルを用い、10wt%のテトラクロロエタン溶液を調製した。この溶液は、ソーダガラス板上に塗布、乾燥したのち、220℃で30分熱処理後冷却して、均一に配向した液晶フィルムを得た。このポリマーはホメオトロピック配向性であった。

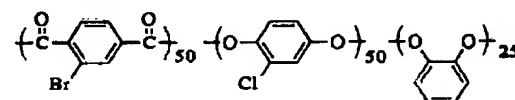
【0103】実施例 2

ポリマー(P-2)を合成した。液晶相としてネマチック相をもち、ガラス転移点は105℃であった。このポリエステルを用い、10wt%のテトラクロロエタン溶液を調製し、各種配向性試験用基板に、塗布、乾燥したのち、250℃で30分熱処理を行った。基板として、ソーダガラス、ホウケイ酸ガラス、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリイミドフィルムを用いたが、いずれの基板上でもホモジニアス配向性であった。

【0104】

【化37】

ポリマーP-2



【0105】実施例 3

ポリマー(P-1)5g、ポリマー(P-2)5g、エポキシ系モノマー(M-1)1g及び光重合開始剤(ジフェニルイオドニウムテトラフルオロボラート)20mgを90gのテトラクロロエタンに溶解し、その溶液をラビングポリイミド膜を有するガラス基板に塗布、乾燥させた。220℃で5分処理した後80℃で、紫外線照射装置(ULTRA-VIOLET PRODUCTS社製UVSL-58(16W))を使用し、10分間光露光したのち冷却し、透明な7μmの膜を得た。この膜

は、クロロホルムに溶けず、150℃以下でガラス転移点を示さなかった。サンプルを二枚平行な偏光板（透過軸は90°交叉している）の間に置き、偏光板を入射光に対して傾け、傾き角 $\theta$ と見掛けのリタレーション値の関係を求めると光をサンプルに対して垂直に入射したとき（ $\theta = 0$ ）に関し非対象な曲線が得られ、液晶分子が基板に対しチルトした構造をとることがわかった。また、シュミレーションにより見掛けの平均的な傾き角は基板に対し7°であると見積もられた。

【0106】

【化38】



【0107】比較例1

ポリマー（P-1）5g、ポリマー（P-2）5gを90gのテトラクロロエタンに溶解し、その溶液をラビングポリイミド膜を有するガラス基板に塗布、乾燥させた。220℃で5分処理した後冷却し、透明な膜を得た。この膜はクロロホルムに溶解し、90～105℃の間でガラス転移点を示し、実施例3の共存モノマーの重合により、ガラス転移点が上昇し、耐熱性、耐溶剤性の点で改善されることがわかった。

【0108】実施例4

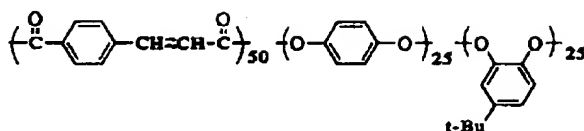
ホメオトロピック配向性ポリマー（P-3）とホモジニアス配向性ポリマー（P-4）を酸クロライド法により合成し、これらを1：9の重量比で混合し、テトラクロロエタンとフェノールの混合溶媒（重量比4：6）に溶解し、15wt%のポリマー溶液を調製した。ラビングポリイミド膜を有するガラス基板上に塗布、乾燥、熱処理した後、紫外線照射装置（ULTRA-VIOLET PRODUCTS社製UVSL-58（16W））を使用し、20分間光露光したのち冷却し、チルト配向したポリマー膜（P-A）を得た。この膜は、クロロホルムに溶けず、150℃以下でガラス転移点を示さなかつ

た。

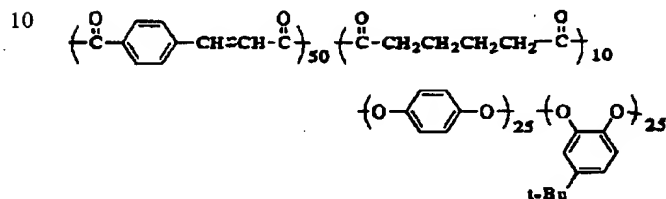
【0109】

【化39】

ポリマーP-3



ポリマーP-4



【0110】比較例2

ホメオトロピック配向性ポリマー（P-3）とホモジニアス配向性ポリマー（P-4）を1：9の重量比で混合し、テトラクロロエタンとフェノールの混合溶媒（重量比4：6）に溶解し、15wt%のポリマー溶液を調製した。ラビングポリイミド膜を有するガラス基板上に塗布、乾燥、熱処理してのち冷却し、チルト配向したポリマー膜（P-B）を得た。この膜は、クロロホルムに溶解し、85～100℃にガラス転移点を示した。実施例4のポリマー膜（P-A）はポリマー膜（P-B）を光重合させたもので、この処理により、ガラス転移点が上昇し、耐熱性、耐溶剤性の点でも改善されることがわかった。

【0111】

【発明の効果】以上の実施例より、本発明の方法により得られたポリマー膜のガラス転移点が、高く、耐熱性と耐溶剤性の点で従来のものより優れていることから、その光学薄膜を用いてより高耐久性の液晶表示素子を提供できることは明かである。